

УДК 539.548

PACS: 81.15.Fg, 61.50.Ks, 75.70.-I

Структура и фазовые превращения в пленках, осажденных совместным лазерным распылением Ni и Pd

А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” МОН Украины
Украина, 61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21*

Рассмотрены возможности формирования пленок Pd, Ni и никель-палладиевых сплавов при импульсном лазерном распылении одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней. Показано, что в случае попеременного осаждения Ni и Pd на подложках при температуре выше 280 К формируются пленки со структурой ГЦК. Постоянная решетки твердого раствора a_0 монотонно возрастает с увеличением содержания палладия в пленке. Имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки раствора от концентрации Pd в пленке. В исходном состоянии пленки характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига пленок происходит переход в ферромагнитное состояние, а при перемагничивании наблюдается гистерезис.

Ключевые слова: пленка, лазерное распыление, структура, магнитное состояние.

Розглянуто можливості формування плівок Pd, Ni та нікель-паладієвих сплавів при імпульсному лазерному розпиленні одноелементних і двueleментних металевих мішеней. Показано, що у випадку послідовного осадження Ni та Pd на підкладках при температурі вищій за 280 К формуються плівки зі структурою ГЦК. Стала решітки твердого розчину a_0 монотонно зростає зі збільшенням вмісту паладія в плівці. Має місце позитивне відхилення від закону Вегарда на залежності сталої решітки розчину від концентрації Pd у плівці. У вихідному стані плівки характеризуються відсутністю магнітного моменту. У результаті відпалу плівок відбувається перехід у феромагнітний стан, а при перемагнічуванні спостерігається гистерезис.

Ключові слова: плівка, лазерне розпилення, структура, магнітний стан.

The possibility of formation of Pd, Ni and nickel-palladium alloy films by the pulse laser sputtering of one-element and two-element metallic targets has been considered. In case of alternate mode deposition of Ni and Pd on substrate with the temperature above 280 K the films with fcc structure have been shown to be formed. The solid solution lattice parameter a_0 increases monotonically when the palladium content rises in the films. The positive deviation of the dependence of solution lattice parameter on the Pd content from Vagard's law takes place. The as-prepared films do not reveal of magnetic moment. As a result of annealing the transition to ferromagnetic state occurs, the hysteresis is observed at magnetization reversal.

Keywords: film, laser sputtering, structure, magnetic state.

Введение

Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) вещества на подложку по ряду параметров выгодно отличается от стационарных методов создания тонкопленочных структур. Оно обеспечивает высокие температуры испарения на локальном участке поверхности мишени и мгновенные скорости конденсации вещества, возможность испарения любых материалов с воспроизведением в пленке исходного состава распыляемой мишени [1]. Осаждаемый на подложке пароплазменный поток содержит значительную долю высокоэнергетичных ионов и возбужденных атомов, что обеспечивает интенсивное зародышеобразование и понижает температуру эпитаксиального роста [2].

Специфика ИЛО состоит также и в дискретности поступления на подложку эшелонированного потока лазерной эрозионной плазмы, содержащего электронную, ионную и нейтральную компоненты.

Поэтому образование и рост на подложке кластеров вещества происходит в неравновесных условиях, предопределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний.

В работах [3, 4] исследованы закономерности фазообразования и структурные превращения в пленках Ni, полученных методом ИЛО. Установлены следующие структурно-фазовые состояния в пленках: аморфное состояние, пленки α -Ni с метастабильной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, пленки β -Ni со стабильной гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Определены ориентационные соотношения между фазами α -Ni и β -Ni [4], а также установлено, что при отжиге фазовый переход аморфная фаза $\rightarrow \beta$ -Ni сопровождался относительным увеличением плотности вещества на 7.5%, а фазовый переход α -Ni $\rightarrow \beta$ -Ni на 18.5% [5]. Показано, что в результате отжига, сопровождающегося

изменением типа кристаллической решетки, пленки приобретают магнитный момент. При перемагничивании наблюдается гистерезис [3, 6].

Резкое возрастание интереса к пленкам и наночастицам Ni, а также сплава никеля с палладием обусловлено их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Кроме того, сплавы Ni с Pd перспективны при их использовании в медицинских целях в качестве материалов для саморегулируемой гипертермии [7].

В массивном состоянии Ni и Pd имеют кристаллическую ГЦК решетку. Система Ni - Pd характеризуется наличием полной взаимной растворимости компонентов в твердом и жидком состояниях. Твердые растворы на основе Ni и Pd в массивном состоянии также имеют кристаллическую решетку со структурой ГЦК [8].

Цель данной работы состоит в исследовании структурных и магнитных свойств пленок, полученных импульсным лазерным распылением одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней Ni и Pd, а также изучен характер структурно-фазовых превращений и изменение магнитных характеристик пленок при отжиге.

Методика эксперимента

Пленки осаждали в вакууме на подложках KCl в ориентации $\langle 001 \rangle$, размещенных на пути распространения пароплазменного потока. Поток формировали распылением мишени импульсами излучения оптического квантового генератора ЛТИ ПЧ-5, работавшего в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов лазерного излучения составляли 1,06 мкм и 25 Гц соответственно. Подробности метода изложены в [2]. В процессе осаждения давление газов остаточной атмосферы испарительной камеры и температура подложки T_n составляли 10^{-5} мм рт. ст. и 580 – 670 К соответственно.

В качестве мишеней использовались вращающиеся диски (рис. 1), составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Pd. Такая методика позволяла попеременно осаждать на подложке лазерную эрозивную плазму никеля и палладия. Отношение C_M площади сканирования лазерного луча по поверхности палладия S_{Pd} к общей площади поверхности сканирования диска S_0 ($C_M = S_{Pd}/S_0$) составляло 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1. Это давало возможность получать как одноэлементные пленки Ni ($C_M = 0$) или Pd ($C_M = 1$), так и Ni - Pd сплавы.

Фазовые превращения инициировали отжигом образцов в вакууме без отделения пленки от подложки. Температура отжига T_0 составляла 700 - 710 К, длительность отжига $\tau_0 = 3$ часа.

Пленки толщиной 28 – 30 нм отделяли от

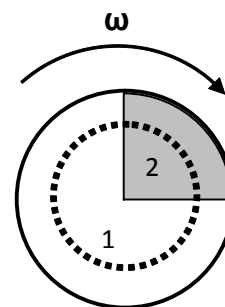


Рис. 1. Схема составной мишени 0.75Ni-0.25Pd ($C_M = 0.25$). 1 – сектор Ni. 2 – сектор Pd. Пунктирная окружность – след лазерного луча. Стрелка ω указывает на направление вращения мишени.

подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований.

Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭМ-100-01 и ЭМ-100Л.

Магнитные характеристики пленок Ni непосредственно после осаждения и после отжига изучались с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра. Петли гистерезиса пленок измеряли при комнатной температуре на образцах в форме квадрата площадью ~ 1 см² в полях до 1000 Э, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов с заданными площадью и толщиной.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электронограммы и электронно-микроскопические снимки тонкопленочных лазерных конденсатов приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Результат расшифровки электронограммы поликристаллической пленки, полученной в результате ИЛО чистого никеля ($C_M = 0$) на подложке при температуре $T_n = 670$ К (рис. 2а), сведен в табл. 1. Он свидетельствует о наличии в пленке двух фаз. Первая фаза это α -Ni с метастабильной кристаллической решеткой ГПУ. Ее параметры: $a = 0.265 \pm 0.001$ нм, $c = 0.432 \pm 0.001$ нм и $\gamma = 1.63 \pm 0.01$. Эти значения близки к данным [9] рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ ($a = 0.2665$ нм, $c = 0.4300$ нм). Вторая фаза это β -Ni со стабильной кристаллической ГЦК решеткой для которой постоянная $a_0 = 0.352 \pm 0.001$ нм. Табличное значение для кубической фазы $a_0 = 0.35238$ нм (файл 04-0850 таблиц JCPDS). После отжига при температуре $T_0 = 700$ К длительностью $\tau_0 = 3$ часа кристаллическая решетка ГПУ фазы Ni перестраивается и приобретает структуру ГЦК (рис. 2б) с параметром $a_0 = 0.351 \pm$

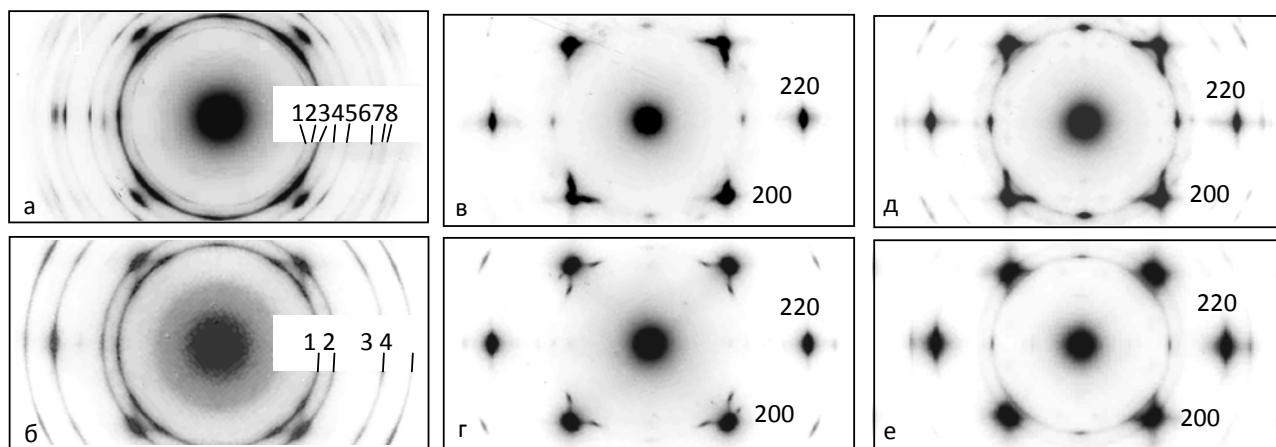


Рис. 2. Электронограммы пленок, осажденных импульсным лазерным испарением. Распыление мишени Ni ($C_M = 0$). Исходное состояние (а) и после отжига пленки (б). Распыление биметаллической мишени 0.75Ni-0.25Pd ($C_M = 0.25$). Исходное состояние (в) и после отжига пленки (г). д - распыление мишени 0.25Ni-0.75Pd ($C_M = 0.75$). е – распыление мишени Pd ($C_M = 1$). Контраст на электронограммах инвертирован.

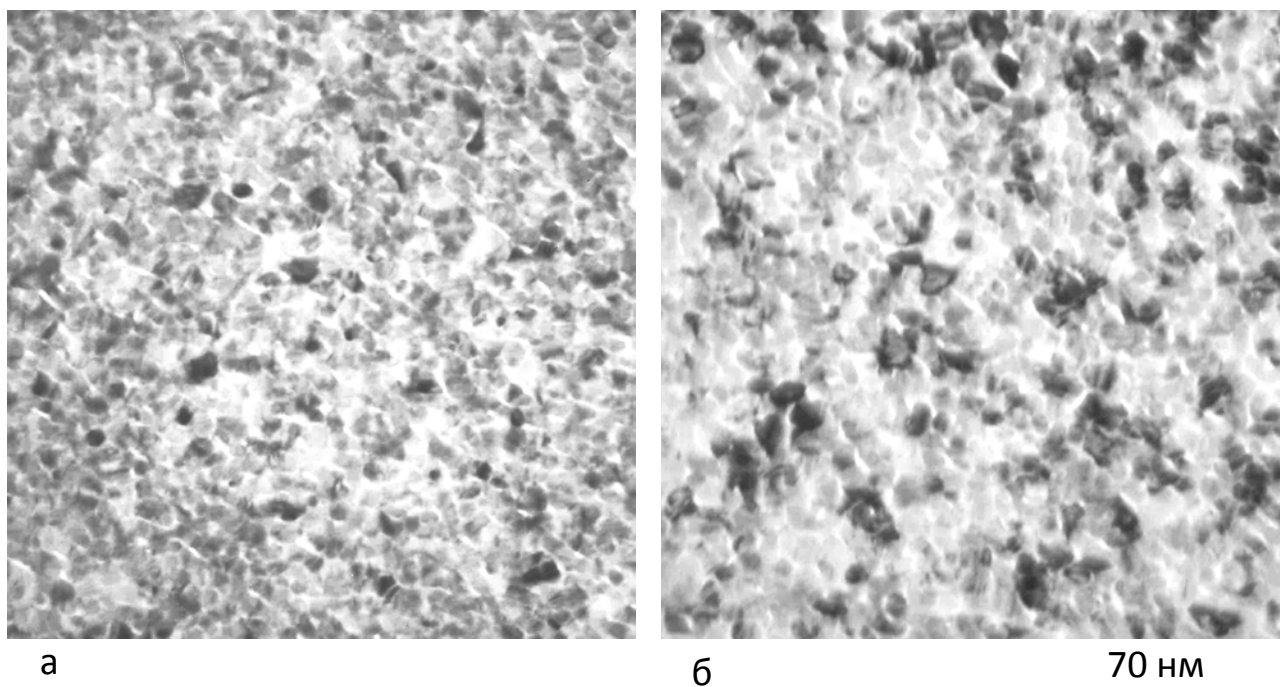


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок, осажденных импульсным лазерным испарением биметаллической мишени 0.5Ni-0.5Pd ($C_M = 0.5$) в исходном состоянии (а) и после отжига пленки (б).

0.001 нм (табл. 1).

При распылении составных мишеней из Ni и Pd, для которых $C_M = 0.25, 0.5$ и 0.75 , на подложках при $T_n = 580$ К образовывались поликристаллические пленки сплава никеля с палладием. Их кристаллическая решетка соответствовала структуре ГЦК. На рис. 2в приведена электронограмма пленки, полученной в результате распыления составной мишени 0.75Ni–0.25Pd ($C_M = 0.25$). Пленка эпитаксиальная и имеет относительно подложки параллельную ориентацию с осью зоны [001]. Результат расшифровки электронограммы (табл. 1) свидетельствует об образовании пленки с кристаллической решеткой ГЦК, для которой $a_0 = 0.371 \pm 0.001$ нм. После отжига тип кристаллической решетки и ориентация пленки сохраняются (рис.

2г). Постоянная решетки a_0 становится равной 0.366 ± 0.001 нм (табл. 1). Электронно-микроскопические изображения пленок, осажденных в результате испарения биметаллической мишени 0.5Ni-0.5Pd ($C_M = 0.5$) в исходном состоянии (после конденсации) и после отжига приведены на рис. 3а и 3б соответственно.

Импульсное лазерное осаждение Pd при $T_n = 590$ К приводит к формированию эпитаксиальной пленки в параллельной ориентации. Электронограмма пленки в исходном состоянии и после отжига приведены на рис. 2д и 2е соответственно.

В табл. 2 обобщены результаты структурных исследований пленок, полученных распылением мишеней в интервале C_M от 0 до 1 с шагом 0.25. В соответствии с табл. 2, параметры ГЦК решетки

Таблица 1.

Результаты электронографического анализа пленок Ni и Pd

Номер линии	Ni ($C_M = 0$)				0.75Ni-0.25Pd ($C_M = 0.25$)			
	До отжига структура ГПУ: $a = 0.265$, $c = 0.432$ нм; структура ГЦК: $a_0 = 0.352$ нм		После отжига структура ГЦК: $a_0 = 0.351$ нм		До отжига структура ГЦК: $a_0 = 0.371$ нм		После отжига структура ГЦК: $a_0 = 0.366$ нм	
	d, нм	(hkl), фаза	d, нм	hkl	d, нм	hkl	d, нм	hkl
1	0.230	(010) ГПУ	0.203	(111)	0.215	(111)	0.212	(111)
2	0.216	(002) ГПУ	0.175	(200)	0.185	(200)	0.183	(200)
3	0.203	(011) ГПУ (111) ГЦК	0.124	(220)	0.131	(220)	0.129	(220)
4	0.176	(200) ГЦК	0.106	(311)	0.112	(311)	0.110	(311)
5	0.157	(012) ГПУ						
6	0.132	(110) ГПУ						
7	0.124	(220) ГЦК						
8	0.122	(103) ГПУ						

Примечание: d – межплоскостное расстояние; a, c – параметры элементарной ячейки решетки ГПУ; a_0 – параметр элементарной ячейки решетки ГЦК.

монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке. В предположении, что C_M совпадает с молярной концентрацией Pd в пленке, имеет место удовлетворительное согласие полученных данных с литературными данными (столбец 4 таблицы 2) для Ni-Pd сплавов в массивном состоянии [8]. На рис. 4 представлена зависимость констант твердого раствора промежуточного состава a_0 от C_M . Кривая 1 есть результат аппроксимации экспериментальных точек (значений a_0 после осаждения пленки) методом наименьших квадратов с помощью полинома третьей степени. Согласно закону Вегарда [10] в простейшем случае a_0 линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 4 приведена пунктирная прямая 2, построенная в соответствии с законом Вегарда. Имеет место положительное отклонение зависимости a_0 от C_M от закона Вегарда, поскольку кривая 1 измеренных значений констант решеток проходит выше прямой линии 2. Положительное отклонение от закона Вегарда характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса, что имеет место в случае системы Ni – Pd [8].

Измерения магнитных характеристик показало, что пленки сплава Ni – Pd в исходном состоянии (после напыления) при намагничивании в магнитных полях до 1000 Э не проявляют магнитный момент, превышающий порог чувствительности магнитометра (рис. 5а, 5в, 5д). Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах

образцов) соответствует намагниченности менее 1 - 5 Гс.

После отжига, инициирующего рекристаллизацию пленки, магнитное состояние образцов сплава Ni – Pd (для которых $C_M = 0.25$ и 0.5) резко изменяется: магнитный момент значительно увеличивается, а при

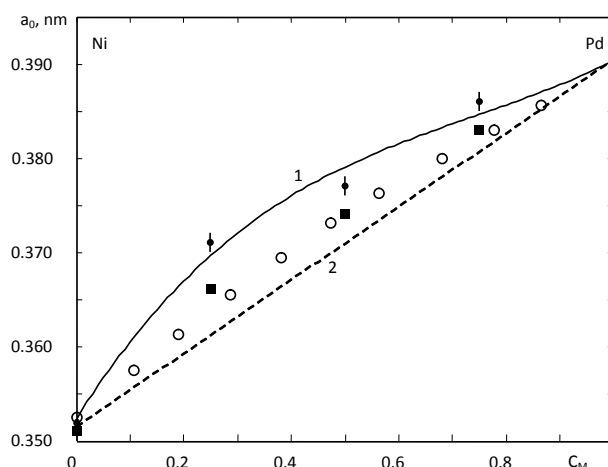


Рис. 4. Зависимость постоянной решетки a_0 твердого раствора Ni-Pd от состава распыляемой мишени C_M . Данные электронографических измерений a_0 после осаждения (●) и после отжига пленки (■). Линия 1 соответствует аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов с помощью полинома третьей степени. Прямая 2 – построение согласно закону Вегарда. Литературные данные [8] для Ni-Pd сплавов в массивном состоянии (○).

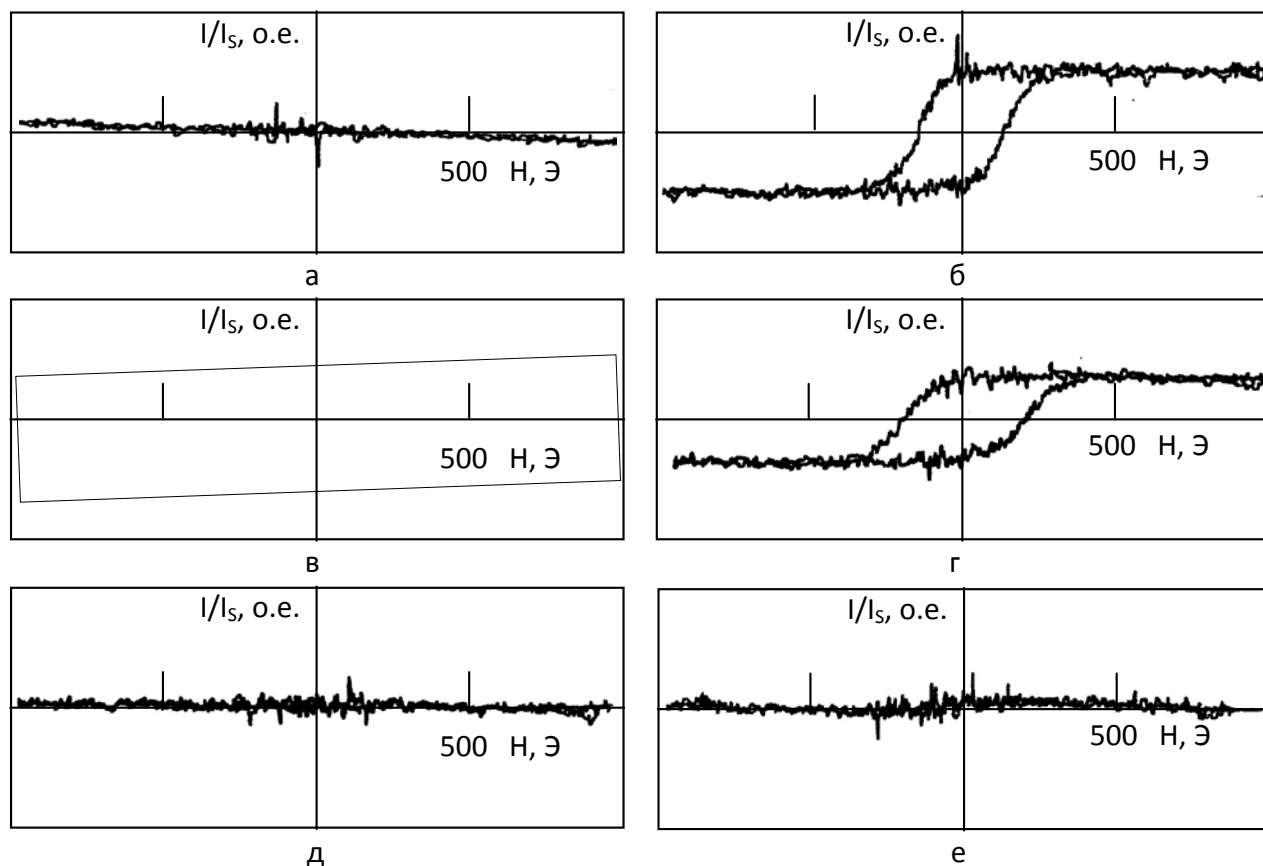


Рис. 5. Кривые намагничивания пленок, полученных методом импульсного лазерного распыления биметаллических мишеней. Мишень 0.75Ni-0.25Pd ($C_M = 0.25$). Исходное состояние (а) и после отжига пленки (б). Мишень 0.5Ni-0.5Pd ($C_M = 0.5$). Исходное состояние (в) и после отжига пленки (г). Мишень 0.25Ni-0.75Pd ($C_M = 0.75$). Исходное состояние (д) и после отжига пленки (е).

Таблица 2.

Структурное состояние пленок при различных соотношениях Ni и Pd в распыляемой мишени

Структурное состояние C_M (Состав мишени)	Пленка после конденсации		Пленка после отжига	Массивное состояние [8]
$C_M = 0$ (Ni)	ГПУ $a = 0.265$ нм $c = 0.434$ нм $\gamma = 1.64$	ГЦК $a_0 = 0.352$ нм	ГЦК $a_0 = 0.351$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3524$ нм
$C_M = 0.25$ (0.75Ni-0.25Pd)	ГЦК $a_0 = 0.371$ нм		ГЦК $a_0 = 0.366$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3639$ нм
$C_M = 0.50$ (0.50Ni-0.50Pd)	ГЦК $a_0 = 0.377$ нм		ГЦК $a_0 = 0.374$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3739$ нм
$C_M = 0.75$ (0.25Ni-0.75Pd)	ГЦК $a_0 = 0.386$ нм		ГЦК $a_0 = 0.383$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3822$ нм
$C_M = 1.0$ (Pd)	ГЦК $a_0 = 0.390$ нм		ГЦК $a_0 = 0.390$ нм	ГЦК $a_0 = 0.3890$ нм

перемагничивании наблюдается гистерезис. Для пленок сплава 0.75Ni-0.25Pd (рис. 5б) коэрцитивная сила $H_C \approx 140$ Э, поле насыщения $H_s \approx 550$ Э. Аналогичные данные для пленок сплава 0.5Ni-0.5Pd (рис. 5г): $H_C \approx 200$ Э, $H_s \approx 600$ Э. Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Пленки с высокой концентрацией Pd, для которых $C_M = 0.75$ и выше, не обнаруживали магнитного момента ни до, ни после отжига (рис. 5д и 5е).

Выводы

1. Методом импульсного лазерного осаждения при распылении составных мишеней получены пленки Ni-Pd сплава.
2. Установлено, что при $T_n \geq 580$ К на подложках формируются пленки со структурой ГЦК. При этом постоянная решетки твердого раствора a_0 монотонно возрастает с увеличением содержания палладия в пленке.
3. Имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости a_0 от концентрации Pd, что характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса.
4. В исходном состоянии пленки характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход в ферромагнитное состояние. При перемагничивании наблюдается гистерезис.

1. Ю.К.Альтудов, А.Г.Гарицын. Лазерные микротехнологии и их применение в электронике, Радио и связь, М. (2001), 631 с.
2. А.Г.Багмут. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 6, 65 (2008).
3. A.G. Bagmut, I.G. Shipkova, V.A. Zhuchkov. Functional Materials, 16, 2, 161 (2009).
4. А.Г. Багмут, В.М. Косевич, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков, Е.Е. Олейник. Физическая инженерия поверхности, 7, 1-2, 5 (2009).
5. А.Г. Багмут, В.А. Жучков, И.Г. Шипкова, Е.Е. Олейник. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 10, 54 (2009).
6. В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, В.Г. Мягков и др. ЖТФ, 68, 9, 136 (1998).
7. J.G. Meijer, N. van Wieringen, et al. Medical Phys., 22, 101 (1995).
8. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник, Наукова Думка, Киев (1986), 598 с.
9. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, et al. J. Phys. Chem. B., 110, 3, 1187 (2006).
10. Г.Б. Бокий, Кристаллохимия, Издательство МГУ, М (1960), 357 с.